

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-110110

(43)公開日 平成10年(1998) 4月28日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 B 67/14

C 0 9 B 67/14

67/16

67/16

67/20

67/20

B

C

A

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平8-265718

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(22)出願日

平成8年(1996)10月7日

(72)発明者 上村 敏文

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72)発明者 井口 司

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(54)【発明の名称】 表面処理顔料およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】水や有機溶剤に対する初期分散性、長期分散性に優れ、顔料粒子の凝集を起こしづらい優れた顔料を提供することにより、また分散性向上のための顔料表面の親水化処理方法を提供する。

【解決手段】スルホン化反応溶剤中に、水湿潤有機顔料ペーストを加えて顔料を分散させた後水を脱離し、次いでスルホン化剤により上記有機顔料の粒子表面にスルホン酸基を導入する表面処理顔料の製造方法。水湿潤有機顔料ペーストが、有機顔料製造工程において、乾燥工程を経ることなしに得られた水湿潤有機顔料ペースト、又はゾルトミリング処理により微細化した後の水湿潤有機顔料ペーストである上記表面処理顔料の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】スルホン化反応溶剤中に、水湿潤有機顔料ペーストを加えて顔料を分散させた後水を脱離し、次いでスルホン化剤により上記有機顔料の粒子表面にスルホン酸基を導入する表面処理顔料の製造方法。

【請求項2】水湿潤有機顔料ペーストが、有機顔料製造工程において、乾燥工程を経ることなしに得られた水湿潤有機顔料ペーストである請求項1記載の表面処理顔料の製造方法。

【請求項3】水湿潤有機顔料ペーストが、ソルトミリング処理により微細化した後の水湿潤有機顔料ペーストである請求項1記載の表面処理顔料の製造方法。

【請求項4】スルホン化剤が、スルファミン酸またはスルホン化ピリジン塩である請求項1ないし3いずれか記載の表面処理顔料の製造方法。

【請求項5】スルホン化反応溶剤が、三酸化硫黄と錯体を形成する塩基性溶剤である請求項1ないし3いずれか記載の表面処理有機顔料の製造方法。

【請求項6】スルホン化反応溶剤が、N、N-ジメチルホルムアミド、ジオキサン、ピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、ニトロメタン、アセトニトリルまたはトリクロロフルオロメタンから選ばれた1種以上である請求項5記載の顔料の製造方法。

【請求項7】スルホン化反応溶剤がスルホランまたはN-メチルー2-ピロリドンである請求項1ないし4いずれか記載の顔料の製造方法。

【請求項8】請求項1ないし7いずれか記載の製造方法により処理された表面処理有機顔料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面改処理された顔料および、表面処理顔料の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】顔料は通常有機溶剤や水などの溶剤に対し不溶であるため、インキ、塗料、プラスチックの着色剤、液体現像剤などの着色用の画像形成材料に用いる場合、用途によって有機溶剤や水に分散させて用いることが多い。特に最近では環境問題や人体への影響から水性化への要望が強く、水分散の安定性が必要とされている。従来、顔料を水中に分散させるため界面活性剤や分散剤、分散樹脂を用いて顔料表面を修飾して水性インキや水性塗料としている。しかしながら、大抵の有機顔料は親油性で、水性のビヒクルと分散状態を保持させるため、分散剤や界面活性剤を各顔料ごとに選択し、分散条件を変えたり、前分散が必要であったりと、分散が容易ではないという問題がある。また、インクジェットの色料型インキの場合、分散したインキがノズル部分で凝集し再分散が困難であったり、塗料においては凝集による顔料粒子の沈降などの現象が問題となっている。

【0003】そのため、分散安定性を改良するために種

々の試みがなされており、その一つとして有機顔料の親水化の改良がある。有機顔料の一分子ごとに、化学的に親水基を導入し、親水化することで親水性ビヒクルとの相溶性を向上させ、分散安定性を上げる方法は既に提案されている。しかしながら、この場合導入された親水基の数が多くと処理された有機顔料が水溶性染料となり、画像形成時に被転写物上での耐水性や耐候性が劣るなどの現象が生じ、インキとしての性能面で問題がある。また、導入された親水基の数が少ない場合、分散安定に要する効果が著しく低下する。このように、分子内に親水基を導入する方法では、導入親水基の制御が難しく、親水化と堅牢性を両立させる事は極めて困難である。

【0004】一方、フッ素ガスを用いた顔料表面の処理法が考案されている（化学、46巻、9号、199

1）。本方法では粒子表面がフッ素ガスによって炭素粒子表面がイオン化することにより親水化され、分散性に優れた炭素が得られることが挙げられている。しかしながら、炭素粒子表面のイオン化は、粉体状態での保存中の性能安定性に問題があり、分散系中のpHや温度変化に対して不安定であるという欠点を有している。上記手法以外にも種々の処理方法が検討されており、大きく気相処理と液相処理に分けることができる。気相処理としてはオゾン処理やプラズマ処理が代表的であり、どちらの処理方法も、処理中系内の被処理顔料を攪拌することで均一な処理が図られているが、粒子の凝集や造粒によって均一処理が不十分であったり、凝集粒子内部の粒子表面への処理が困難であるなど課題がある。

【0005】一方、液相処理においては従来の有機反応同様に、反応層において処理された場合（特願平07-89119）、反応系の攪拌部が半月羽根、タービン羽根、旋羽根などの攪拌では槽内での反応は均一に進むものの、気相処理と同様凝集粒子の内部の粒子表面まで表面処理することが困難である。また、凝集粒子表面での表面処理効果が十分であっても、処理顔料を着色剤やインキ、塗料などとして使用する際の凝集粒子を微細化した場合、粉碎した微細粒子表面では十分な分散安定効果が得られにくいといった問題があり、顔料粒子表面処理方法のさらなる改善が必要とされていた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、水や有機溶剤に対する初期分散性、長期分散性に優れ、顔料粒子の凝集を起こしづらい優れた顔料を提供することにより、また分散性向上のための顔料表面の親水化処理方法を提供するものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明によれば以下の表面処理有機顔料およびその製造方法が提供される。

（1）スルホン化反応溶剤中に、水湿潤有機顔料ペーストを加えて顔料を分散させた後水を脱離し、次いでスル

ホン化剤により上記有機顔料の粒子表面にスルホン酸基を導入する表面処理顔料の製造方法。

(2) 水湿潤有機顔料ペーストが、有機顔料製造工程において、乾燥工程を経ることなしに得られた水湿潤有機顔料ペーストである(1)に記載の表面処理顔料の製造方法。

(3) 水湿潤有機顔料ペーストが、ソルトミリング処理により微細化した後の水湿潤有機顔料ペーストである

(1)に記載の表面処理顔料の製造方法。

(4) スルホン化剤が、スルファミン酸またはスルホン化ピリジン塩である(1)または(3)いずれか記載の表面処理顔料の製造方法。

(5) スルホン化反応溶剤が、三酸化硫黄と錯体を形成する塩基性溶剤である(1)または(3)いずれか記載の表面処理顔料の製造方法。

(6) スルホン化反応溶剤が、N、N-ジメチルホルムアミド、ジオキサソ、ピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、ニトロメタン、アセトニトリルまたはトリクロロフルオロメタンから選ばれた1種以上である(5)に記載の表面処理顔料の製造方法。

(7) スルホン化反応溶剤がスルホランまたはN-メチルー2-ピロリドンである(1)~(4)いずれか記載の表面処理顔料の製造方法。

(8) (1)~(7)いずれか記載の製造方法により処理された表面処理有機顔料。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明に使用される有機顔料の形態としては、水湿潤顔料ペーストであり、以下に具体的に記載する。通常、有機顔料は合成反応終了後、水を利用して顔料の洗浄、精製が行われており、水により湿潤された状態を経て濾過、乾燥、粉碎により粉体の有機顔料となる。しかしながら、濾過後乾燥を行うことにより強固な凝集がおこり、物理的な粉碎では容易に一次粒子の状態まで微細化することができない。そこで本発明では、乾燥前の水湿潤顔料ペーストの段階で表面処理することで、顔料粒子が殆ど凝集することなく、微細な粒子表面を改質することが可能であることを見出した。水により湿潤した顔料ペーストを溶剤中でのスルホン化反応に用いる場合には、水の存在によりスルホン化剤が加水分解を受け、スルホン化効果が著しく低くなり、スルホン基の導入率の低下により改質効果が期待できない場合が多い。しかしながら、反応系で用いられる溶剤と顔料表面に存在する水を混合または攪拌、練肉により置換し、次いで減圧、加熱により水を脱却することにより、顔料粒子を凝集させることなく、顔料粒子表面へ均一に表面処理を施すことが可能である。

【0009】さらに、水湿潤有機顔料ペーストとしては、ソルトミリングやソルベントミリングなどのミリング処理後の顔料ペーストも使用することができ、特に微細な顔料粒子が必要な用途に関しては、ソルトミリング

後乾燥せずに水湿潤ペーストで本発明の表面処理を行うことにより、その改質効果を高めることができる。ここでソルトミリングとは、一般的にジエチレングリコール中で粉碎塩化ナトリウム塩と顔料をミリングすることにより、顔料を微細化する処理のことである。また、ソルベントミリングとは、有機顔料によって特定の溶剤中でミリング処理することにより、顔料粒子の結晶成長を制御して粒径を揃える処理として用いられ、溶剤による結晶転移を利用して、所望の結晶性に制御する処理方法である。

【0010】本発明の表面処理顔料および顔料表面処理方法に用いる有機顔料としては、特に限定はないが、例えば染料レーキ系、アゾ系、ベンゾイミダゾロン系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アントラキノン系、ジオキサジン系、インジゴ系、チオインジゴ系、ペリレン系、ペリノン系、ジケトピロロピロール系、アンスアンスロン系、イソインドリノン系、ニトロ系、ニトロソ系、アンスラキノン系、フラバンスロン系、キノフタロン系、ピランスロン系、インダンスロン系などが挙げられる。また、使用する顔料粒子の粒径は通常インキや塗料用として使用する顔料の粒径範囲と同じであるが、好ましくは50~0.01 $\mu$ m、特に好ましくは10~0.05 $\mu$ mである。

【0011】本発明における顔料表面処理方法としては、反応系の分散溶剤がスルホン化剤と反応することなく、顔料に対し不溶性または難溶性である溶剤を選択すれば、通常の有機反応で行えるスルホン化反応が利用できる。スルホン化剤としては、硫酸、発煙硫酸、三酸化硫黄、クロロ硫酸、フルオロ硫酸、アミド硫酸などが用いられる。その他、三酸化硫黄自身では反応性が大きすぎて顔料自身を分解または変質させたり、あるいは強酸による反応制御が困難な場合には、三酸化硫黄と第三アミンとの錯体を用いてスルホン化を行うことができる(新実験化学講座、14巻、1773項、丸善)。また、硫酸や発煙硫酸、クロロ硫酸、フルオロ硫酸などそのもの単体で使用するると容易に顔料が溶解し、一分子ごとに反応する様な強酸に対しては、反応抑制のため溶剤の種類や使用する量に関して留意する必要がある。反応における溶剤の種類、反応温度、反応時間、スルホン化剤の種類などは、顔料の種類や反応系ごとに異なるため特定することはできないが、用いることのできる溶剤の例としては、スルホラン、N-メチルー2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、キノリン、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、クロロホルム、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン、ニトロメタン、ニトロベンゼン、液体二酸化硫黄、二硫化炭素、トリクロロフルオロメタンなどが挙げられる。

【0012】また、スルホン化剤として三酸化硫黄錯体として用いて、反応溶剤が三酸化硫黄と錯体を形成する

N、N-ジメチルホルムアミドやジオキサン、ピリジン、トリエチルアミン、トリメチルアミンのような塩基性溶剤またはニトロメタン、アセトニトリルは、スルホン化剤と錯体形成するといった反応性であれば塩基性溶剤単独または上記にある他の溶剤1種以上と併用することが可能である。具体的な反応例については実施例により説明する。

【0013】本発明の顔料表面処理方法によって得られる表面処理顔料は、有機顔料表面の反応性官能基や芳香族環と反応し、顔料粒子表面にスルホン酸基が結合することにより、顔料がビヒクル、溶媒、との親和力を向上させ優れた分散安定性を示すと考えられる。また、顔料粒子表面にスルホン酸基を結合させることにより、処理された有機顔料を一樣に酸性化することができる。したがって、従来塩基性顔料、酸性顔料によって適する分散剤やビヒクルに変える必要性があったが、有機顔料の表面性状をある程度合わせることで顔料表面のpH値の範囲を制御し、分散剤やビヒクルの構造を統一することが可能となり、インキ作成時の処方化が容易になった。

【0014】さらに、顔料製造工程中において、乾燥前の水湿潤顔料ペーストまたはソルトミリング顔料ペーストを被処理有機顔料として用いることにより、特に微細化された顔料が必要とされる高精細な印刷インキ用、インキジェットインキなどの200nm以下の粒径が好ましい分野においては、本発明により優れた易分散性、分散安定性を提供することができる。

【0015】本発明の表面処理有機顔料は、印刷インキ、塗料、化粧品、筆記用インキ、トナー、液体現像剤、電子写真用材料、インクジェットなどの記録材料、プラスチックなどの着色剤など広範囲の分野に利用が可能である。

#### 【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明の範囲はその要旨をこえない限り、実施例に限定されるものではない。また、得られた表面処理顔料の評価については下記の方法で行った。

分散安定性：調製したインキを50℃で2ヶ月放置した後のインキ中の沈殿物状態を調べ、○△×で評価した。

○は沈殿物なし、△は若干の沈殿物有り、×は沈殿物多しを表す。また顔料粒子の粒度分布をレーザー粒度解析装置(LPA-3000/3100 大塚電子株式会社製)で測定し、分散顔料粒子の平均粒径を調べた。

#### \*【0017】実施例1～3、比較例1、2

表1に示す条件により銅フタロシアニンブルー(リオノールブルーSLP-東洋インキ製造社製)を溶剤中ディスパーを用いて分散させ、分散された溶剤と顔料ペーストの混合液を真空脱気できる容器に移し、アスピレーターで50 Torr以下に減圧しながら100～120℃に加温し、系内に含まれる水分をできるだけ留却したのち、設定された温度に制御する。次いでスルホン化剤を添加し、設定された時間攪拌しながら反応させ、反応終了後表面処理された銅フタロシアニンブルーを過剰の溶剤で数回洗浄後、水中に注ぎ、ろ過物より表面処理銅フタロシアニンブルーを得た。

【0018】未処理の銅フタロシアニンブルーを比較例1とし、乾燥した銅フタロシアニン顔料粉体(リオノールブルーFG-7351:東洋インキ製造社製)を用いて反応させた表面処理方法を比較例2とした。

#### 【0019】実施例4～6、比較例3、4

表1に示す条件により、有機顔料がジケトピロロピロール(IRGAZINDPP Red BO:チバガイギー社製)のソルトミリング顔料ペーストとした以外は上記実施例と同様な処理を行った。スルホン化剤、溶剤、反応温度、反応時間は表1に示した。未処理のジケトピロロピロールを比較例3とし、ソルトミリング後80℃で24時間乾燥させたジケトピロロピロールを用いて反応させた表面処理方法を比較例4とした。

#### 【0020】実施例7～9、比較例5、6

表1に示す条件により、有機顔料がキナクリドンレッド(リオノゲンレッドY-F:東洋インキ製造社製)のソルトミリング顔料ペーストとした以外は上記実施例と同様な処理を行った。スルホン化剤、溶剤、反応温度、反応時間は表1に示した。未処理のキナクリドンレッドを比較例5とし、ソルトミリング後80℃で24時間乾燥させたキナクリドンレッドを用いて反応させた表面処理方法を比較例6とした。

#### 【0021】応用例1～5

下記の配合により、水溶性アミノ樹脂を水およびプロピレングリコールに溶解し、これに実施例1～3、比較例2で得られた改質銅フタロシアニンブルーまたは比較例1の未処理銅フタロシアニンブルー、ジルコニアビーズを加え、ペイントコンディショナーで3時間混合分散し水性インキとし、分散安定性試験を行った。その結果を表1に示す。

表面処理銅フタロシアニンブルー

または未処理銅フタロシアニンブルー

12重量部

水溶性アミノ樹脂

(サイメル 350 三井サイアミッド社製)

6重量部

ジルコニアビーズ 0.5φ

30重量部

水

52重量部

#### 【0022】応用例6～10

下記の配合により、水溶性メラミン樹脂を水およびプロ

ピレングリコールに溶解し、これに実施例4～6、比較例4で得られた改質ジケトピロロピロールまたは比較例

3の未処理ジケトピロロピロール、ジルコニアビーズを \*性インキとし、分散安定性試験を行った。その結果を表  
加え、ペイントコンディショナーで3時間混合分散し水\* 1に示す。

表面処理銅ジケトピロロピロール  
または未処理ジケトピロロピロール 10重量部  
水溶性メラミン樹脂  
(メラミン 日立化成社製) 8重量部  
ジルコニアビーズ 0.5φ 30重量部  
水 52重量部

【0023】応用例11~15 ※処理のキナクリドン、ジルコニアビーズを加え、ペイン  
下記の配合により、アクリルエマルジョンを水およびブ 10 トコンディショナーで混合3時間分散し水性インキと  
ロピレングリコールに溶解し、これに実施例7~9、比 し、分散安定性試験を行った。その結果を表1に示す。  
較例6で得られた改質キナクリドンまたは比較例5の未※

表面処理銅キナクリドン  
または未処理キナクリドン 8重量部  
水溶性アクリル樹脂  
(ジョンクリルJ-61 ジョンソンポリマー社製) 15重量部  
ジメチルアミノエタノール 1重量部  
ジルコニアビーズ 0.5φ 30重量部  
水 46重量部

【0024】

★20★【表1】

【表1】

	顔料表面処理条件						平均 粒径 (nm)	分散安定 性評価 結果		
	顔料 名称	溶媒 (g)	スルホン化剤 (g)	温度 (℃)	時間 (時間)	平均 粒径 (nm)				
実施例1	銅 フタ ロン ア ブ リ ン	2部	ピリジン 100部	酸化硫黄 3部	80	5	1	150	○	
実施例2		2部	ピリジン 120部	スルホン化ピリジン結晶 2部	120	3	2	180	○	
実施例3		2部	スルホン 100部	2部 スルホン酸 4部	150	5	3	110	○	
比較例1				—			4	450	×	
比較例2		2部	スルホン 100部	スルホン酸 4部	150	5	5	290	○	
実施例4		ジ ケ ト ピ ロ ロ ール	2部	スルホン酸 150部	スルホン酸 3部	100	4	6	140	○
実施例5			2部	スルホン酸 120部	酸化硫黄 5部	120	5	7	160	○
実施例6			2部	スルホン 150部	スルホン化ピリジン結晶 1部	150	6	8	120	○
比較例3			2部		—			9	500	×
比較例4			2部	スルホン 150部	スルホン化ピリジン結晶 1部	150	6	10	320	△
実施例7	キ ナ ク リ ド ン		2部	ピリジン 140部	硝酸 2部	120	3	11	150	○
実施例8		2部	ピリジン 120部	酸化硫黄 5部	80	8	12	180	○	
実施例9		2部	ピリジン 200部	スルホン酸 1部	110	5	13	130	○	
比較例5		2部		—			14	460	×	
比較例6		2部	ピリジン 200部	スルホン酸 1部	110	5	15	250	△	

【0025】

と比較して優れた分散安定性を有し、長期間の保存にお  
いても顔料の凝集、沈降が見られない。

【発明の効果】本発明の表面改質顔料は、ビニル、溶  
媒と混合してインキ、塗料などにした場合、未処理顔料

## 【手続補正書】

【提出日】平成9年5月12日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面処理された顔料および、表面処理顔料の製造方法に関する。

---

フロントページの続き(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

// C09D 11/00

F I

C09D 11/00